Ueber die

# Konstitution der Porphyrexide

und ihre

# Beziehungen zum Isatin und Indigo.

## Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

der

**hohen philosophischen Fakultät**

(Sektion II)

der

kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt

von

**Wilhelm Vogel**

aus Ühlfeld (Bayern).

**Erlangen, 1903.**

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Über die

# Konstitution der Porphyrexide

und ihre

# Beziehungen zum Isatin und Indigo.

## Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

der

**hohen philosophischen Fakultät**
(Sektion II)

der

kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt

von

**Wilhelm Vogel**
aus Ühlfeld (Bayern).

**Erlangen, 1903.**
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549027_0058

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Prof. Dr. O. Piloty, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. v. Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

# Inhaltsübersicht.

**I. Über die konstitutionelle Ursache der Färbungen der Porphyrexide:**

A. Beziehungen zwischen Porphyrexiden, purpursauren und isopurpursauren Salzen.

B. Beziehungen zwischen Porphyrexid und Isatin:

1) Aufspaltung des Porphyrexins durch Alkali.

2) Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Porphyrexin.

3) Oxydation dieses Hydrazinderivates.

C. Theoretische Betrachtungen.

**II. Über die Konstitution des Porphyrexins und seiner Derivate.**

A. Gründe, welche für die Blausäureaddition an Nitrosoisobutyramidin unter Bildung eines Hydantoinderivates sprechen:

1) Austritt des Chlors aus den Chlorporphyrexiden als unterchlorige Säure.

2) Existenz eines isomeren Monochlorporphyrexides.

3) Ammoniakabspaltung aus dem Porphyrexin.

4) Elektrolytische Reduktion des $N_1$-Oxy-4-imido-5-5-Dimethylhydantoins.

B. Andere Möglichkeiten der Blausäureaddition an Nitrosoisobutyramidin.

**Anhang:** Über die Darstellung des Ausgangsmateriales.

I.

# Über die konstitutionelle Ursache der Färbungen der Porphyrexide[1]).

## Beziehungen zwischen Porphyrexiden, purpursauren und isopurpursauren Salzen.

Durch Einwirkung nascierender Blausäure auf das Amidin der Nitrosoisobuttersäure haben O. Piloty und B. Graf Schwerin[2]) eine wohlcharakterisierte Verbindung $C_5H_{10}N_4O$ dargestellt, welche sie Porphyrexin nannten, und welche dadurch ausgezeichnet ist, dass sie bei der Oxydation mit Ferricyankalium und Natronlauge in einen prachtvoll ziegelroten Körper $C_5H_9N_4O$ übergeht, der den Namen Porphyrexid erhielt.

Wählt man an Stelle von Ferricyankalium gasförmiges Chlor oder unterchlorigsaure Salze als Oxydationsmittel, so bilden sowohl Porphyrexin wie Porphyrexid merkwürdige Substitutionsprodukte. Bei der Einwirkung von Chlor auf das Porphyrexin wird dasselbe zunächst zu Porphyrexid oxydiert, und gleichzeitig werden je nach der Dauer der Einwirkung ein oder zwei Wasserstoffatome des Porphyrexids durch Chlor ersetzt, so dass Mono- oder Dichlorporphyr-

1) Vgl. Bericht 36, 1283 [1903].

2) Ber. 34, 1872 [1901].

exid entsteht [1]). Diese beiden Chlorderivate sind ebenso wie das Porphyrexid selbst intensiv gefärbte Substanzen. Monochlorporphyrexid krystallisiert in rhombischen Täfelchen, welche im durchfallenden Lichte eine weinrote Farbe besitzen, im auffallenden Lichte dagegen einen grüngoldenen metallisch glänzenden Schimmer zeigen. Dichlorporphyrexid ist ein hochrot gefärbter Körper.

Besonderes Interesse beanspruchen die meist ziemlich beständigen Metallsalze der beiden Chlorporphyrexide, welche ausgezeichnet sind durch ihren unvergleichlich schönen Farbenton und ihren starken Dichroismus. Es tritt in ihren Eigenschaften eine grosse äussere Ähnlichkeit mit den Salzen der Purpursäure und denjenigen der Isopurpursäure an den Tag. So ähneln sich beispielsweise das Ammonsalz des Dichlorporphyrexids, das Ammonsalz der Purpursäure, das Murexid, sowie das isopurpursaure Ammon in so hohem Grade, dass es schwer fällt, sie dem Ansehen nach von einander zu unterscheiden. Die Krystalle dieser drei Verbindungen besitzen im durchfallenden Lichte tief violette, im auffallenden dunkelbraunviolette Farbe mit grünlich schimmerndem Metallglanz. Die Analogie wird vervollständigt durch die Schwerlöslichkeit der genannten Verbindungen in Wasser, sowie ihre intensive Färbekraft, indem selbst sehr verdünnte Lösungen tief blauviolett gefärbt sind.

Diese Analogieen legen von selbst die Frage nahe: Sind die Ähnlichkeiten zwischen Porphyrexiden, purpursauren und isopurpursauren Salzen ein blos zu-

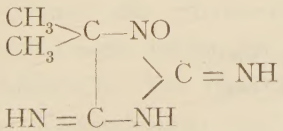
1) Ber. 34, 2354 [1901].

fälliges Zusammentreffen, oder sollte nicht vielmehr der Grund der Färbungen in der Konfiguration der Atomgruppen im Molekül enthalten sein? Nun ist aber die Konstitution der Purpursäure und der Isopurpursäure viel zu wenig aufgeklärt, als dass vergleichende Konstitutionsbetrachtungen mit den Porphyrexiden angestellt werden könnten. Auch umgekehrt hat die Aufklärung der Konstitution des Porphyrexids, welche in dieser Abhandlung gebracht werden wird, das über Purpursäure und Isopurpursäure liegende Dunkel nicht zu lichten vermocht.

### Beziehungen zwischen Porphyrexid und Isatin.

Während ein tieferer Grund für die Ähnlichkeiten der Porphyrexide mit den purpursauren und isopurpursauren Salzen nicht gefunden werden konnte, wurden durch Vergleich des Porphyrexids mit einer anderen, ihm sehr ähnlich sehenden Substanz, deren Konstitution mit Sicherheit feststeht, nämlich dem Isatin, die gesuchten Anhaltspunkte für die konstitutionelle Ursache der Färbungen der Porphyrexide gewonnen. Auch ist es gelungen, für die daraus gezogenen Konsequenzen experimentelle Bestätigungen beizubringen.

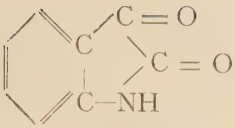
Betrachtet man die Formel des Porphyrexids, deren Richtigkeit im zweiten Teile der Abhandlung bewiesen, und die hier als bereits begründet vorausgenommen werden soll:



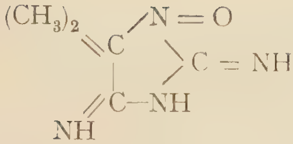
so könnte man, wie dies Piloty und Graf Scherin[1]) getan, den Grund für die intensiven Färbungeu sämtlicher Porphyrexide darin finden, dass das Molekül dieses Körpers ein vierwertiges Stickstoffatom enthält in der Gruppe N = O. Wie nämlich die Dämpfe und Lösungen des Stickstoffdioxydes intensiv braunrot bis schwarzbraun gefärbt sind, so haben auch die Porhyrexide selbst und ihre Lösungen gelbrote bis braunschwarze Farbe. Ferner bildet das einzige bekannte Derivat des Stickstoffdioxydes, welches Salze zu bilden vermag, die Stickoxyddisulfonsäure $(SO_3H)_2NO$ nach den Untersuchungen von Hantsch und Semple[2]) mit Alkalien Salze, die sich in Wasser mit blauvioletter Farbe lösen. Die Salze der Porphyrexide zeigen im festen wie im gelösten Zustande rote bis blauviolette Farbe. Gegen die Annahme, die Ursache für die intensiven Färbungen der Porphyrexide dem Vorhandensein des vierwertigen Stickstoffatoms in der Gruppe = N = O zuzuschreiben, konnte keine widersprechende Tatsache gefunden werden. Allein die Parallele zwischen Isatin und Porphyrexid, welche im Folgenden des Näheren ausgeführt werden soll, drängt zu der Ansicht, dass der Grund der Färbungen in der Konfiguration des Moleküls der Porphyrexide liegt, und dass die Anwesenheit der Gruppe NO in den Molekülen diese Färbekraft verstärkt, mithin beide Ursachen auf die gleiche Wirkung zusammenarbeiten.

Vergleicht man die Formelbilder des Isatins und des Porphyrexids:

1) Ber. 34, 2364 [1901].
2) Ber. 28, 2744 [1895].

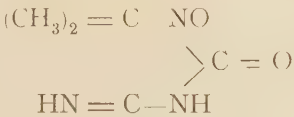


Isatin



Porphyrexid

miteinander, so springt eine weitgehende Ähnlichkeit in der Konfiguration der Atomgruppen in die Augen. Es ist demnach das Porphyrexid ein Imidoisatin, in welchem die gleichzeitig dem Benzolring angehörigen beiden Kohlenstoffatome des Pyrrolidinringes nicht an einem Benzolring teilhaben, sondern durch $(CH_3)_2$ und NH gesättigt sind und eine C = O Gruppe durch N = O ersetzt ist. Die dem Isatin völlig analog zusammengesetzte Verbindung:



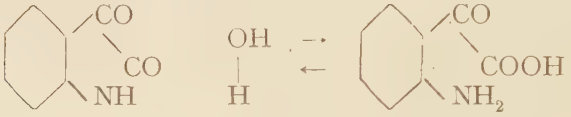
in festem Zustande zu isolieren, ist bis jetzt nicht gelungen.

Zu der Ähnlichkeit der Formelbilder gesellt sich wie schon eine oberflächliche vergleichende Betrachtung lehrt, eine sehr auffällige Übereinstimmung in den äusseren Eigenschaften der genannten Substanzen. Das Isatin ist eine in Wasser schwer lösliche, in lebhaft bräunlichroten Krystallen erscheinende Verbindung; das Porphyrexid zeigt denselben Farbenton, nur ist derselbe hier etwas feuriger ins Rote gehend. Beide Substanzen lösen sich in Alkalien mit bräulichvioletter Farbe, und die Nüanzen der wässrigen Lösungen der dabei sich bildenden Alkalisalze sind beinahe völlig identisch. Die Farben der alkalischen Lösungen beider Verbindungen sind unbeständig, es

tritt bald nahezu völlige Entfärbnng ein, und die Verbindungen erleiden hiebei eine Aufspaltung des alkalihaltenden Ringes.

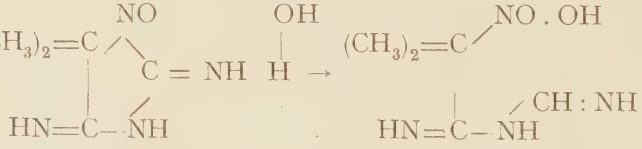
### Die Aufspaltung des Porphyrexids.

Das Isatin löst sich in Alkalien mit bräunlich violetter Farbe und nach kurzer Zeit findet unter Entfärbung die Aufspaltung zur Isatinsäure statt, welch' letztere leicht wieder in Isatin zurückverwandelt werden kann.



Isatin — Isatinsäure

Das Porphyrexid löst sich ebenfalls mit bräunlich violetter Farbe in Alkalien und wird von diesen Agentien aufgespalten; nur findet diese Aufspaltung an einer nicht korrespondierenden Stelle, nämlich an der schwächsten Stelle des Ringes, beim vierwertigen Stickstoffatom statt. Auch wird das Spaltungsprodukt gleich weiter verändert und ist eine Rückbildung von Porphyrexid nicht mehr möglich. Die Aufspaltung findet wahrscheinlich in folgender Weise statt:



Das hyothetische Spaltungsprodukt ist indessen in Bezug auf die Gruppe NO . OH nicht beständig und wird, vermutlich durch einen Vorgang der Autoxydation, verwandelt in eine Nitrosoverbindung, welche isoliert wurde, wahrscheinlich von der Formel:

$$(CH_3)_2 = C \cdot NO$$

$$HN = C—NH \cdot CH : NH$$

— ein substituiertes Formamidin — und ein Nitroderivat, dessen Isolierung nicht gelang, da es einem komplizierten Zerfall unterworfen ist, von dessen Produkten Aceton und Stickstoff wahrgenommen werden konnten; möglicherweise bildet sich vorübergehend Nitroisobuttersäure, welche, wie schon früher beobachtet wurde [1]), unter Acetonbildung zerfällt.

Um die Aufspaltung des Porphyrexids durch Alkali zu studieren, braucht das Porphyrexid nicht isoliert zu werden, sondern man kann mit ebenso gutem Erfolg vom Porphyrexin wie vom Porphyrexid ausgehen.

10 gr Porphyrexin ($+ 3H_2O$) in 40 ccm Wasser gelöst, werden mit der Lösung von 8 gr Natronhydrat in 30 ccm Wasser und dann mit 18 gr Ferricyankalium in 80 ccm Wasser versetzt und in der Kälte 24 Stunden stehen gelassen: Während der ganzen Zeit findet eine langsame Gasentwicklung aus der tief braunviolett gefärbten Lösung statt, und es macht sich sehr deutlich der Geruch nach Aceton und Ammoniak bemerkbar. Gegen Ende der Reaktion hellt sich die Farbe der Lösung merklich auf und erreicht schliesslich einen hellgelben Ton. Die klare Lösung wird dann mit Essigsäure schwach angesäuert, und es fallen beim Verweilen auf Eis unregelmässig konzentrisch gruppierte, prismatische Blättchen aus, die an pariser Gypszwillinge erinnern. Zur Reinigung wird das Produkt in Natronlauge gelöst, mit etwas Tierkohle geschüttelt und aus dem Filtrat durch Essigsäure ab-

1) Ber. 34, 1866 [1901].

geschieden; es stellt dann ein farbloses Krystallpulver dar, welches bei 160° unter lebhafter Zersetzung schmilzt. Ausbeute 5 gr.

Für die Analyse wurde Substanz verwendet, welche über das Natriumsalz gereinigt war.

0,1962 g Sbst. (bei 60° im Vacuum getrocknet): 0,3056 g $CO_2$; 0,1242 g $H_2O$.

0,1352 g Sbst.: 50,4 ccm N (26°, 720 mm).

$C_5H_{10}N_4O$.

| | C | H | N |
|---|---|---|---|
| Ber. | 42,25 | 7,04 | 39,44 |
| Gef. | 42,48 | 7,03 | 39,12 |

Die Substanz löst sich leicht in Alkalien und ist in Säuren sowie in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Nur in heissem Eisessig löst sie sich ziemlich leicht, und zwar erteilt sie diesem Lösungsmittel eine intensiv blaue Farbe, woraus hervorgeht, dass sie eine Nitrosoverbindung ist. Aber auch diese Auflösnng erfolgt nicht ganz ohne Zersetzung.

Natriumsalz $C_5H_9N_4ONa + 4H_2O$.

Die eben beschriebene Substanz wird in einer gerade hinreichenden Menge ca. 15 prozentiger Natronlauge unter ganz schwachem Erwärmen aufgelöst; beim Abkühlen der filtrierten Lösung krystallisiert die Natriumverbindung in reichlicher Menge aus. Dieselbe wird im Vacuumexsikkator auf Ton getrocknet und zur Reinigung in wenig heissem Methylalkohol aufgelöst, und die Lösung mit Äther bis zur bleibenden Trübung versetzt. Es krystallisiert das reine Natriumsalz in seidenglänzenden zu Warzen vereinigten Nadeln aus. Das Salz zieht in feuchtem Zustand begierig Kohlensäure aus der Luft an.

0,2370 g Sbst. (lufttrocken) verliert im Vacuum bei 60° 0,0725 g $H_2O$.

$C_5H_9N_4ONa + 4H_2O$:

Ber. $H_2O$: 30,51
Gef. » 30,59

0,1265 g Sbst. (bei 60° im Vacuum getrocknet): 0,1702 g $CO_2$; 0,069 g $H_2O$.

0,0944 g Sbst.: 30 ccm N (22°, 722,5 mm).

0,1710 g Sbst.: 0,075 g $Na_2SO_4$.

$C_5H_9N_4ONa$.

| | C | H | N | Na |
|---|---|---|---|---|
| Ber. | 36,58 | 5,49 | 34,15 | 14,03 |
| Gef. | 36,48 | 6,06 | 34,18 | 14,21 |

Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und erteilt diesen Lösungsmitteln eine beim Erwärmen intensiver werdende blaue Farbe.

Durch Natriumamalgam wird das Natriumsalz sehr energisch reduziert. Aus der alkalischen, mit Natriumamalgam erschöpfend behandelten Lösung fällt ein in seideglänzenden Nadeln krystallisierendes Natriumsalz aus. Dasselbe wurde in kaltem Wasser gelöst und die dem Salze zu Grunde liegende Verbindung $C_5H_9N_4$ durch Salzsäure ausgefällt in der Form von prismatischen Blättchen, welche bei 147° unter plötzlicher Zersetzung schmelzen. Für die Analyse wurde die Substanz aus Essigester umkrystallisiert.

0,1314 g Sbst. (lufttrocken): 0,2325 g $CO_2$; 0,0845 g $H_2O$.

0,0812 g Sbst.: 33,1 ccm N (17°, 720 mm).

$C_5H_9N_4$

| | C | H | N |
|---|---|---|---|
| Ber. | 48,00 | 7,20 | 44,80 |
| Gef. | 48,25 | 7,14 | 44,77 |

Die Substanz löst sich schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol und heissem Essigester, nicht in Äther.

Das Natriumsalz dieses Reduktionsproduktes wird durch Erwärmen der wässrigen Lösung zersetzt, und aus derselben wird dann nach dem Abkühlen durch verdünnte Säure eine in kurzen, derben Prismen krystallisierende Verbindung gefällt vom Schmelzpunkt 140° (unter Zersetzung). Für die Analyse wurde aus Essigester umkrystallisiert. Die Verbindung reagiert im Gegensatz zu der bei 147° schmelzenden sauer und setzt Kohlensäure aus Natriumkarbonat in Freiheit.

0,1144 g Sbst.: 0,2008 g $CO_2$; 0,0782 g $H_2O$.

0,0882 g Sbst.: 25,8 ccm N (16°, 718 mm).

$C_5H_9N_3O$.

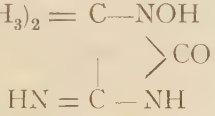
| | C | H | N |
|---|---|---|---|
| Ber. | 47,87 | 7,60 | 32,19 |
| Gef. | 47,25 | 7,10 | 33,06 |

Um die Konstitution dieser Verbindungen festzustellen, ist eine ziemlich grosse Menge Material erforderlich. Da die Hauptfrage, nämlich der Ort der Aufspaltung des Porphyrexides durch die Nitrosonatur des Spaltungsproduktes dahin bestimmt aufgeklärt ist, dass die Spaltung zwischen dem vierwertigen Stickstoff und dem Karbonylkohlenstoffatom stattfindet, so wurden den Konstitutionsfragen von untergeordneter Bedeutung keine grösseren Mengen des immerhin mühsam zu erreichenden Ausgangsmateriales geopfert.

### Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Porphyrexin.

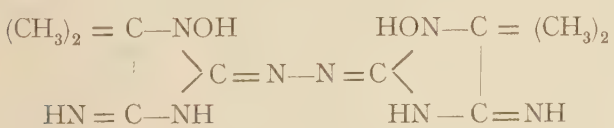
Um die in Erscheinung und Konfiguration zu Tage tretenden Ähnlichkeiten zwischen Isatin und Por-

phyrexid in ihren Konsequenzen näher zu prüfen und dadurch für die Richtigkeit dieser Betrachtungen neue Stützen zu gewinnen, wurde versucht, den Übergang des Isatins durch das Isatinchlorid zum Indigo beim Porphyrexid nachzubilden. Indessen scheiterte das Gelingen dieses Versuches daran, dass durch die Einwirkung von Phosphorchloriden auf den Körper:



dessen Darstellung und Eigenschaften im zweiten Teil dieser Arbeit beschrieben werden, definierbare Produkte nicht erhalten wurden und auch direkte Reduktionsversuche keinen Erfolg hatten. Allein es gelang schliesslich, wenn auch auf einem Umwege, doch in schlagender Weise, das gewünschte Ziel zu erreichen.

Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Porphyrexin werden nämlich zwei Porphyrexinreste durch Vermittlung einer $= N - N =$ Gruppe aneinandergebunden, so dass eine Verbindung von nachstehender Konstitution entsteht:



Zu ihrer Darstellung wird folgendermassen verfahren:

20 gr Porphyrexin ($+ 3H_2O$) werden mit 5 gr Hydrazinhydrat und 70 ccm Wasser gekocht. Es entweicht Ammoniak in grossen Mengen, und alsbald beginnt die Flüssigkeit unter Abscheidung einer reichlichen, gelblichen Krystallisation so heftig zu stossen,

dass man sie filtrieren muss. Beim Einkochen des Filtrates in einer Platinschale über freiem Feuer erhält man eine weitere Krystallisation, und beim schliesslichen Eindampfen auf dem Wasserbade hinterbleibt eine schwefelgelbe Krystallmasse, welche, fein gepulvert und mit Wasser digeriert, noch eine letzte Quantität der gelblichen, krystallinischen Substanz liefert. Die wässrige Lösung hinterlässt beim Verdampfen einen gelblichen, zähen, nicht mehr krystallisierenden Syrup.

Die gesamte Menge wird behufs Reinigung unter Erwärmen in einer Platinschale in Ammoniak gelöst, filtriert und aus dem Filtrat durch Kochen der grösste Teil des Ammoniaks entfernt. Es fällt alsdann das gewonnene Produkt in völlig reinem Zustande und in Form schwach gelb gefärbter Blättchen aus. Die Ausbeute beträgt 11,7 g d. i. 82 % der Theorie.

Die Substanz schmilzt bei 280° unter Zersetzung. Sie löst sich sehr schwer in Wasser und ist unlöslich in Äther, Alkohol, Chloroform, leicht löslich in Alkalien und Ammoniak. Die Unlöslichkeit in Naphtalin, Diphenylamin, Äthylenbromid etc. und der Umstand, dass die Substanz mit Phenol sowohl wie mit Eisessig reagiert, machten eine Molekulargewichtsbestimmung unmöglich.

0,2960 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0,4618 g $CO_2$;
0,1860 g $H_2O$.

0,2150 g Sbst.: 78,2 ccm N (15°, 711 mm).

$C_{10}H_{18}N_8O_2$.

| | C | H | N |
|---|---|---|---|
| Ber. | 42,55 | 6,39 | 39,72 |
| Gef. | 42,55 | 6,98 | 39,81 |

Um die Molekulargrösse des Hydrazinderivates

des Porphyrexins zu ermitteln, wurde eine Acetylverbindung desselben dargestellt.

2 gr des Hydrazinderivates werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid vorsichtig unter öfterem Schütteln erwärmt, bis die Reaktion unter Aufschäumen der Flüssigkeit eintritt; lässt man die Reaktion von selbst zu Ende gehen und kocht alsdann noch einmal kurz auf, so scheiden sich aus der filtrierten Flüssigkeit beim Abkühlen seideglänzende, beilförmige Krystalle der Acetylverbindung ab. Dieselben werden filtriert und mit wenig absolutem Äther gewaschen. Zur Reinigung werden sie aus Essigester in der Weise umkrystallisiert, dass die Substanz in den siedenden Essigester eingetragen und die Flüssigkeit nach dem Filtrieren rasch ins Eis gestellt wird. Aus diesem Lösungsmittel krystallisiert die Verbindung in derben, beiderseits zugespitzten, seidenglänzenden Prismen, die bei 178° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Essigester und Alkohol; beim Erwärmen mit letzterem Lösungsmittel tritt der Geruch nach Essigäther auf, unter gleichzeitiger schwacher Blaufärbung der Lösung. Ziemlich leicht löst sich die Verbindung in Eisessig und in Alkalien, aber schon in der Kälte verliert sie in den meisten dieser Lösungsmittel einen Teil ihrer Acetylgruppen.

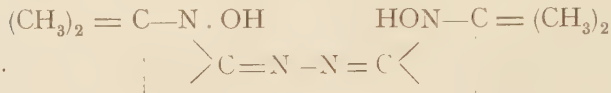
0,1708 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0,3035 g $CO_2$; 0,1008 $H_2O$.

0,0883 g Sbst.: 19,8 ccm N (12°, 715,5 mm).

$C_{18}H_{26}N_8O_6$.

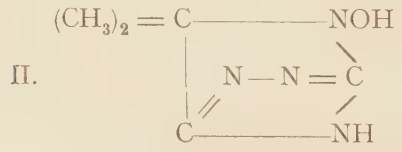
| | C | H | N |
|---|---|---|---|
| Ber. | 48,00 | 5,80 | 24,89 |
| Gef. | 48,45 | 6,56 | 25,04 |

Die Acetylverbindung lieferte bei der Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig zwar nicht ganz genau stimmende Werte, weil selbst in diesem Lösungsmittel auch in der Kälte eine langsam fortschreitende Abspaltung von Acetylgruppen stattfindet; immerhin beweisen die erhaltenen Zahlen, dass bei der Einwirkung von Hydrazin auf Porphyrexin zwei Moleküle des Letzteren mit einem Molekül Hydrazin reagiert haben. Demnach hat die Reaktion zwischen diesen beiden Substanzen zu dem Körper:



I.

geführt, und die Acetylverbindung ist also nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ein Tetraacetylderivat dieser Substanz. Es wurde bei möglichst beschleunigter Molekularuntersuchung in Eisessig der Wert 364 gefunden, während sich für die Tetraacetylverbindung 450 und für eine Diacetylverbindung des Körpers



II.

welcher bei der Einwirkung von Hydrazin auf Porphyrexin ebenfalls entstehen könnte, der Wert 224 berechnet. Letztere Formel II für das Hydrazinderivat ist um ein Wasserstoffatom ärmer als Formel I. Die Wasserstoffbestimmung steht ebenso wie die Molekulargewichtsbestimmung in weitaus besserem Einklange mit Formel I als mit Formel II.

**Oxydation des Hydrazinderivates und seiner Acetylverbindung.**

Die alkalischen Lösungen des Hydrazinderivates wie seiner Acetylverbindung werden durch Halogene oder Ferricyankalium und ähnlich wirkende Oxydationsmittel zu ebenso merkwürdigen und auffallenden Verbindungen oxydiert wie das Porphyrexin. Diese Oxydationsprodukte bestätigen vollkommen die aus der Parallele zwischen Isatin und Porphyrexin gezogenen Konsequenzen.

10 g der Hydrazinverbindung werden in 65 ccm Normalnatronlauge gelöst und hierzu die Lösung von 20 g Ferricyankalium in 80 ccm Wasser unter Eiskühlung gegeben. Die Flüssigkeit färbt sich sofort tief dunkelblau, und nach kurzer Zeit scheidet sich das Oxydationsprodukt in Form dunkelblauer Prismen ab, deren Oberfläche durch einen prächtigen kupferfarbigen Metallglanz ausgezeichnet ist. Ausbeute 7,8 g reiner Substanz, d. h. 70 % der Theorie.

Die Substanz schmilzt bei 190° unter Verpuffung und verliert im Exsikkator allmählich, bei 110° sehr leicht, ein Molekül Wasser.

0,1997 g Sbst. (lufttrocken): 0,0234 g $H_2O$.

$C_{10}H_{16}N_8O_2 + 2H_2O$:

Ber. $H_2O$: 11,39.

Gef. » 11,72.

0,1900 g Sbst. (lufttrocken): 0,2628 g $CO_2$, 0,119 g $H_2O$.

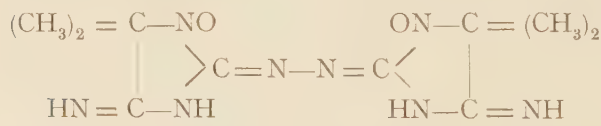
0,138 g Sbst.: 45 ccm N (15°, 708 mm).

$C_{10}H_{16}N_8O_2 + 2H_2O$:

| | C | H | N |
|---|---|---|---|
| Ber. | 37,96 | 6,33 | 35,54 |
| Gef. | 37,68 | 6,97 | 35,44 |

Die Substanz löst sich in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer, in keinem in erheblicher Menge und ohne Zersetzung; aber selbst sehr geringe Quantitäten erteilen Wasser, Alkohol oder Chloroform eine intensiv blaue Farbe. In Alkalien löst sie sich ziemlich leicht mit tief dunkelblauer Farbe, wird aber beim Ansäuern nicht wieder ausgefällt. Von Säuren wird sie momentan unter Entfärbung zerstört. Die auffallendste Eigenschaft ist ihre grosse Ähnlichkeit mit dem Indigoblau, so dass selbst Kenner beim Vergleich kaum die beiden Verbindungen von einander unterscheiden können. Ebenso wie der Indigo gibt die Substanz mit dem Polierstahl einen lebhaften kupferglänzenden Strich.

Der Körper entsteht ebenso wie das Porphyrexid aus dem Porphyrexin unter Bildung der Gruppe $=N=O$, und seine Konstitution wird durch folgende Formel ausgedrückt:



Es wird für diese Verbindung der Name Porphyrindin vorgeschlagen. Entsprechend dem Verhalten des Porphyrexids setzt das Porphyrindin aus verdünnter Jodwasserstoffsäure zwei Äquivalente Jod in Freiheit.

Durch 0,2065 g Sbst. wurden aus verdünnter Jodwasserstofflösung 0,1588 g Jod in Freiheit gesetzt, während sich für 2 Äquivalente 0,1658 g Jod berechnen. Da die Titration in saurer Lösung vor sich geht und Säuren ziemlich rasch auf die Verbindung einwirken, so kann dieser Wert als hinreichend genau betrachtet werden, und er beweist, dass das Molekül

der Verbindung zwei vierwertige Stickstoffatome enthält.

Acetylverbindung des Porphyrindins. 1 g des Tetraacetylhydrazinderivates wird in 10 ccm Normalnatronlauge gelöst und unter Eiskühlung ein sehr langsamer Chlorstrom eingeleitet, bis die Flüssigkeit deutlich nach Chlor riecht. Es scheidet sich sehr bald ein tief dunkelblau gefärbter Körper in Häuten ab, welcher, nach der Filtration mit Wasser ausgekocht, ein dunkelblaues Krystallpulver von prachtvoll kupferfarbigem Oberflächenglanz darstellt.

Schmelzpunkt 170° unter plötzlicher Zersetzung.

0,1289 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0,2185 g $CO_2$; 0,0728 g $H_2O$.

0,1572 g Sbst. 0,2627 g $CO_2$ 0,0809 g $H_2O$.

0,1273 g Sbst.: 35 ccm N (14° 728 mm).

$C_{14}H_{20}N_8O_4$.

| | C | H | N |
|---|---|---|---|
| Ber. | 46,15 | 5,49 | 30,76 |
| Gef. | 46,23 | 6,27 | 30,94 |
| | 45,60 | 5,72 | — |

Die Substanz ist in Wasser unlöslich, sehr wenig löslich in Alkohol und Äther. Sie stellt nach der Analyse das Diacetylderivat des Porphyrindins dar. Beim Auflösen des Tetraacetylhydrazinderivates werden demnach zwei Acetylgruppen abgespalten.

### Theoretische Betrachtungen.

Zwischen dem Porphyrexid und seinen Derivaten einerseits und dem Triphenylmethyl andrerseits besteht insofern ein Zusammenhang als beide ein Atom mit unnormaler Valenzzahl enthalten. Während aber das Letztere nur einen Weg zur Verfügung hat, um in

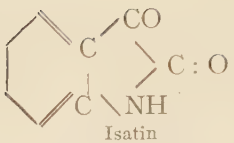
eine gesättigte Verbindung überzugehen, nämlich indem das dreiwertige Kohlenstoffatom vierwertig wird, können die Porphyrexide auf zweierlei Art in ein stabileres System übergehen, nämlich durch Übergang des vierwertigen Stickstoffs in die drei- oder fünfwertige Form. Eine besonders grosse Neigung hat das vierwertige Stickstoffatom in diesen Verbindungen, in die dreiwertige Form sich zu verwandeln, nämlich durch Reduktion. Der Übergang in die fünfwertige Form durch Oxydation ist mit tiefer greifenden Veränderungen des ganzen Moleküls verbunden. Das Merkwürdige bei der Bildung der Porphyrexide ist der Umstand, dass die »vierte und fünfte Valenz« des Stickstoffes nicht, wie dies gewöhnlich der Fall ist, gemeinsam in Aktion tritt, sondern dass hier nur eine der Beiden fungiert, sodass man den Eindruck gewinnt, als ob die sogenannte vierte und fünfte Valenz des Stickstoffs gar keine getrennten Energiecentren sind, sondern ein einziges Centrum darstellen, das hier wegen räumlicher Ursachen oder wegen der Natur des Sauerstoffs nur zum Teil beansprucht wird.

Der Sauerstoff, welcher in den Porphyrexiden mit dem vierwertigen Stickstoffatom verbunden ist, scheint es in der Tat zu sein, welcher diesen Verbindungen einige Stabilität verleiht. Denn das Stickstoffdioxid $O=N=O$, in welchem der vierwertige Stickstoff vollständig mit Sauerstoff beladen ist, zeigt erhebliche Beständigkeit, während das Ammonium $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!N\!<\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$ äusserst unbeständig zu sein scheint, wenn aus den vergeblichen Versuchen, dasselbe zu gewinnen, ein Schluss auf die labile Natur dieses Körpers gezogen werden darf. Die Porphyrexide stehen nun in-

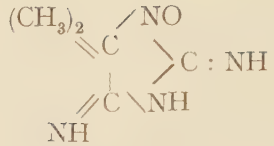
sofern zwischen dem Stickstoffdioxyd und dem Ammonium, als dieselben nur noch ein Sauerstoffatom am vierwertigen Stickstoff fixiert enthalten, während das zweite Sauerstoffatom des Stickstoffdioxydes verschwunden und durch Kohlenstoffbindungen ersetzt ist, welche ja den Wasserstoffbindungen wie bei den substituierten Ammoniaken gleich geachtet werden müssen.

Die Porphyrexide können demnach ebenso richtig, wie sie als Derivate des Stickstoffdioxydes angesehen werden, als Abkömmlinge der bisher unbekannten Sauerstoffwasserstoffverbindung des Stickstoffs $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!>\!N\!<\!O$ betrachtet werden, eines Ammoniums, in welchem zwei Wasserstoffatome durch Sauerstoff ersetzt sind. Es gelingt vielleicht, durch passende Sauerstoffentziehung aus den Porphyrexiden wirklich zu Derivaten des Ammoniums zu gelangen.

Schliesslich soll noch eine Funktion des vierwertigen Stickstoffs, welche erhebliches theoretisches Interesse zu verdienen scheint und experimentell sicher gestellt ist, hervorgehoben werden. Diejenigen der im Vorhergehenden genannten Verbindungen, welche noch die nicht oxydierte Gruppe : N . OH enthalten, und welche der Kürze wegen Porphyrexine genannt werden mögen, zeigen keine Spur einer auch nur entfernten Ähnlichkeit mit den Substanzen der Indigoreihe, dem Isatim und dem Indigoblau. In dem Augenblicke aber, in welchem durch Oxydation die Gruppe : N . OH in den Complex : N : O verwandelt wird, tritt die Ähnlicheit zwischen den Körpern der Indigoreihe und den Porphyrexiden auf das Eklatanteste in die Erscheinung:



Isatin



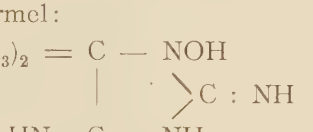
Porphyrexid

Wenn man einmal die Analogie in der Konfiguration der Atomgruppen in beiden Reihen anerkennt, so muss zweifellos das Perfektwerden der Analogie auf die Bildung der Gruppe : N : O an der Stelle des Moleküls, an welcher z. B. im Isatin eine : CO Gruppe fungiert, zurückgeführt werden. Mit anderen Worten, der Komplex : NO spielt dieselbe Rolle hier, wie die : CO Gruppe dort, oder der Stickstoff, obwohl er einer ganz anderen Gruppe des natürlichen Systems der Elemente angehört, vermag die Rolle des vierwertigen Kohlenstoffs zu spielen, wenn er als ebenfalls vierwertiges Element fungiert. Wenn hier das Vierwertigwerden des Stickstoffs ganz ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften hervorruft, wie sie analoge Kohlenstoffverbindungen besitzen, so ist das eine Erscheinung, welche verwandt ist mit der Tatsache, dass z. B. im Chlorospinell ein Teil des Magnesiums durch das einer ganz anderen Gruppe der Elemente angehörige Eisen, wenn es nur ebenfalls zweiwertig ist, oder im Markasit ein Teil des Schwefels durch Arsen unter Bildung von Arsenkies vertreten werden kann. Während hier gleiche Krystallformen von ganz verschiedenen Elementen hervorgerufen werden, d. h. die Erscheinung der Isomorphie ausgelöst wird, so wird dort eine nicht minder auffallende Ähnlichkeit im chemischen Verhalten und den äusseren Eigenschaften, z. B. der Farbe, dem Kupferglanz der indigoähnlichen Verbindungen hervorgebracht.

II.

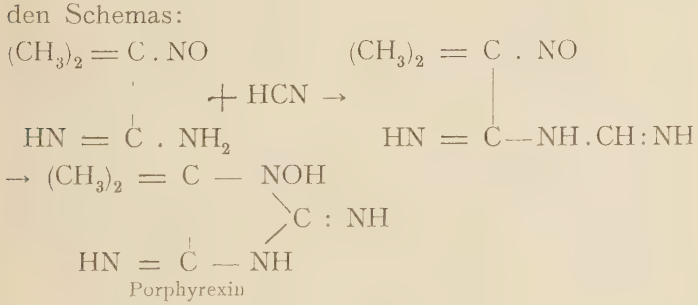
## Über die Konstitution des Porphyrexins und seiner Derivate.

Im vorhergehenden Abschnitte wurde den Betrachtungen die Formel:



für das Porphyrexin zu Grunde gelegt. Aus der Analogie des Porphyrexides mit dem Isatin kann umgekehrt der Schluss gezogen werden, dass diese Formel wirklich die richtige ist. Es soll indessen Aufgabe des folgenden Abschnittes sein, auch den direkten experimentellen Beweis hiefür zu erbringen.

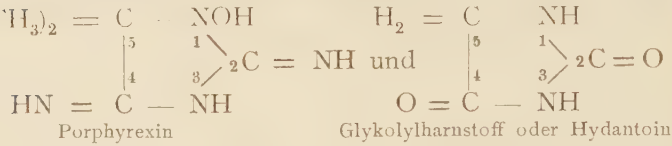
Das Porphyrexin entsteht durch Einwirkung nascierender Blausäure auf das Amidin der Nitrosoisobuttersäure. Der wahrscheinlichste Verlauf dieser Reaktion ist der, dass sich die Blausäure gleichzeitig an die Nitroso- und an die Amidogruppe addiert unter Verschiebung der Wasserstoffatome im Sinne folgenden Schemas:




Porphyrexin

Es ist demnach das Porphyrexin eine Substanz mit ringförmigem Kern — eine Annahme, welche durch alle bisher bekannt gewordenen Eigenschaften desselben gerechtfertigt erscheint.

Wie eine Nebeneinanderstellung der Formelbilder:



Porphyrexin — Glykolylharnstoff oder Hydantoin

zeigt, ist das Porphyrexin ein cyclisches Harnstoffderivat, ein Derivat des Hydantoins und zwar ein $N_1$-Oxy-2 . 4-dimido-5 . 5-dimethylhydantoin.

Die Gründe, welche für diese Auffassung sprechen, sollen im Folgenden näher auseinandergesetzt werden.

## Austritt des Chlors aus den Chlorporphyrexiden als unterchlorige Säure.

Es lässt sich zeigen, dass ein Teil der Stickstoffatome des Porphyrexids als Imidogruppen vorhanden ist. Wie nämlich Seliwanow [1]) bewiesen hat, sind chlorierte Imide wie z. B. das Succinimidchlorid substituierte Chlorstickstoffe, und ist für diese Verbindungen der Austritt des Chlors in Form von unterchloriger Säure charakteristisch. Es wurde nun untersucht, in welcher Form das Chlor aus dem Dichlorporphyrexid abgespalten wird, und gefunden, dass es in der Tat auch hier als unterchlorige Säure austritt.

Dichlorporphyrexid wurde in Wasser suspendiert; es trat allmählich unter Abscheidung von weissen Krystallen Selbstzersetzung ein, und die Flüssigkeit nahm den deutlich wahrnehmbaren Geruch nach unter-

1) Ber. 25, 3617 [1892].

chloriger Säure an. Nach der Filtration der abgeschiedenen Krystalle wurde mit überschüssigem Quecksilber durchgeschüttelt und, nachdem der Geruch nach unterchloriger Säure verschwunden war, mit etwas verdünnter Salzsäure ebenfalls durchgeschüttelt; aus dem klaren Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff eine reichliche Menge Schwefelquecksilber gefällt, das seine Anwesenheit nur der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Quecksilber verdanken kann.

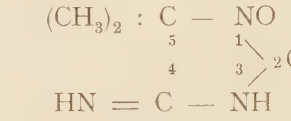
Durch Titration der Jodmengen, welche Porphyrexid und seine Chlorderivate aus mit Salzsäure angesäuerter Jodkaliumlösung in Freiheit setzt, hat sich ergeben [1]), dass Porphyrexid ein Atom, Monochlorporphyrexid drei und Dichlorporphyrexid fünf Atome Jod per Molekül freimachen. Dieses Verhalten weist darauf hin, dass speziell im Dichlorporphyrexid die beiden Chloratome den Wasserstoff einer Imidogruppe vertreten oder mit anderen Worten, dass mindestens zwei Imidogruppen im Porphyrexin vorhanden sein müssen.

### Existenz eines isomeren Monochlorporphyrexids.

Ausser dem Ber. 34, 2354 beschriebenen Mono- und Dichlorporphyrexid ist noch ein dem ersteren isomeres Monochlorderivat gefunden worden [2]). Die beiden Monochlorderivate liefern bei erschöpfender Chlorierung ein und dasselbe Dichlorporphyrexid. Mit dem Eintritt von Halogen nimmt die Basicität vom Porphyrexid zum Dichlorporphyrexid stetig ab; denn während das Porphyrexid mit Säuren noch beständige

1) Ber. 34, 2362 [1901].
2) Ber. 36, 1289 [1903].

Salze bildet, vermag das Monochlorporphyrexid nur noch sehr labile, das Dichlorporphyrexid gar keine Verbindungen mehr damit einzugehen. In derselben Weise hingegen, in welcher die Basicität abnimmt, nehmen die sauren Eigenschaften zu. Alle diese Tatsachen finden ihre einfachste Erklärung bei Zugrundelegung der Formel:



Wahrscheinlich findet die Chlorierung an den Gruppen 2 und 4 statt, während die Gruppe 3 die Salzbildung mit Säuren oder Basen übernimmt. Über die Stellung der Chloratome in den beiden isomeren Monochlorderivaten kann allerdings etwas Bestimmtes nicht ausgesagt werden.

### Ammoniakabspaltung aus dem Porphyrexin.

Ein weiterer Grund, welcher für die Richtigkeit der dem Porphyrexin zu Grunde gelegten Konstitution spricht, ist das Verhalten desselben gegen Säuren und Alkalien. Durch beide Agentien wird Ammoniak aus dem Porphyrexin abgespalten unter Bildung ein und desselben Reaktionsproduktes.

Zu einer Lösung von 25 g Porphyrexin (mit Krystallalkohol) in 200 ccm Wasser wurden 40 g in 300 ccm Wasser gelöstes Barythydrat gegeben und die Flüssigkeit solange gekocht, bis kein Ammoniak mehr entwich. Nachdem hierauf das Baryum mit Schwefelsäure quantitativ ausgefällt war, wurde das klare, farblose Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Es hinterblieb eine farblose, krystallinische

Masse, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, sofort rein war. Ausbeute 18 g d. i. 95 % der Theorie.

Zu dem gleichen Produkt gelangt man, wenn auch mit etwas schlechterer Ausbeute, wenn man Porphyrexin mit der zweieinhalbfachen Menge ca. 30 prozentiger Schwefelsäure zwei Stunden im Einschlussrohr auf 100° erhitzt, die Schwefelsäure mittels Baryt quantitativ entfernt und das Filtrat vom Baryumsulfat genau so behandelt wie oben angegeben. Die Produkte der sauren wie der alkalischen Verseifung sind identisch.

Die Substanz ist die Base, welche dem Ber. 34, 1876 [1901] beschriebenen, durch Einwirkung von Salzsäure auf Porphyrexin erhaltenen, salzsauren Salz zu Grunde liegt. Dieselbe krystallisiert aus Alkohol wasserfrei in monoklinen, prismatischen Tafeln oder in langen, seideglänzenden Nadeln, welch' letztere ein Molekül Krystallalkohol enthalten, den sie aber schon beim Liegen an der Luft teilweise durch Verwitterung verlieren.

Die Base schmilzt bei 230° unter Zersetzung, nachdem sie kurz vorher stark zusammengesintert ist. Für die Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

0,2009 g Sbst.: 0,3104 g $CO_2$; 0,1294 g $H_2O$.
0,0980 g » 26,3 ccm N (21°, 716 mm).
0,2025 g » 0,3106 g $CO_2$; 0,1380 g $H_2O$.
0,0995 g » 28,0 ccm N (25°, 719 mm).

$C_5H_9N_3O_2$

| | C | H | N |
|---|---|---|---|
| Ber. | 41,96 | 6,29 | 29,37 |
| Gef. | 42,10 | 7,17 | 28,98 |
| | 41,83 | 7,02 | 29,64 |

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Phenol ergab den Wert 122 statt den für das einfache Molekül berechneten Wert 143.

Die Substanz ist leicht löslich in kaltem Wasser, heissem Äthyl- und Methylalkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

Gegen Oxydationsmittel verhält sich der Körper charakteristisch und zwar derart, dass aus den Erscheinungen der Schluss gezogen werden kann, dass das Molekül die gleiche Gruppe : N . OH enthält wie das Porphyrexin, und dass dieselbe ebenso wie bei Letzterem die Fähigkeit besitzt, sich in die Gruppe : N : O mit einem vierwertigen Stickstoffatom zu verwandeln.

Mit alkalischer Ferricyankaliumlösung tritt momentan tiefbraunrote Färbung ein, ähnlich der Färbung von Lösungen des Porphyrexids. Die braunrote Lösung entfärbt sich bald unter Gasentwicklung. Es ist bisher nicht gelungen, das in Wasser offenbar leicht lösliche, sehr vergängliche Oxydationsprodukt in Substanz zu fassen.

Leitet man unter Eiskühlung in die wässerige, konzentrierte Lösung der Base so lange Chlor ein, bis die Flüssigkeit deutlich darnach riecht, so färbt sich die Letztere ebenfalls tief rotbraun, und es beginnt alsbald die Ausscheidung eines rotbraunen, krystallinischen Körpers, welcher offenbar ein Analogon darstellt zu den Einwirkungsprodukten von Chlor auf Porphyrexid. Dieser Körper ist so unbeständig, dass er vom ersten Augenblicke seiner Entstehung an und selbst in trockenem Zustande ununterbrochen Chlor entwickelt unter gleichzeitiger Entstehung eines farblosen, syrupösen Zersetzungsproduktes. Alle Ver-

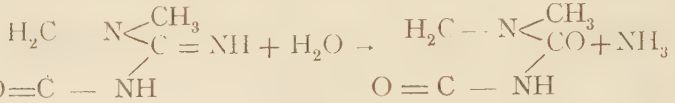
suche, dieses Chlorprodukt zu reinigen und, wenn auch nur für kurze Zeit zu konservieren, waren vergeblich; es musste daher von der Analyse abgesehen werden. Dieser Körper schmilzt, frisch dargestellt und auf Ton schnell getrocknet, bei ca. 75° unter Verpuffung und löst sich leicht in Äther und in Alkohol mit rotbrauner Farbe, schwerer in kaltem Wasser. Ähnlich wie Chlor wirken Jod und Brom auf das Verseifungsprodukt ein; es sind die Produkte der Reaktion ebenfalls schnell vergängliche Substanzen.

Das schwefelsaure Salz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Äther; es krystallisiert in langen Nadeln vom Schmp. 245°.

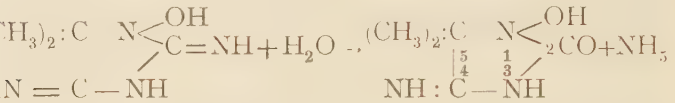
Das salzsaure Salz erhält man durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Base; dasselbe schmilzt bei ca. 192° unscharf und ist völlig identisch mit dem Chlorhydrat, welches Piloty und Graf. B. Schwerin durch Einwirkung von Salzsäure auf Porphyrexin erhalten haben.

Das Verseifungsprodukt des Porphyrexins ist also ebenso wie Porphyrexin selbst monomolekularer Natur und aus Letzteren dadurch entstanden, dass eine Imidogruppe durch Sauerstoff ersetzt wurde, während das zweite vorhandene Sauerstoffatom an Stickstoff gebunden bleibt, was durch das Verhalten des Verseifungsproduktes bei der Oxydation wahrscheinlich gemacht und durch die noch zu besprechende elektrolytische Reduktion desselben direkt experimentell bestätigt wird. Es fragt sich nun, welche Imidogruppe abgespalten wird. Bekanntlich tauscht das Guanidin seine Imidogruppe sehr leicht gegen Sauerstoff aus unter Bildung von Harnstoff. Ein ähnliches Verhalten zeigt das Kreatinin, welches beim Kochen

mit Barytwasser in Methylhydantoin und Ammoniak gespalten wird im Sinne nachstehender Gleichung:

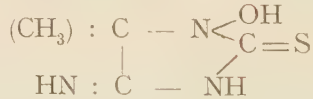


Es ist daher am naheliegendsten zu glauben, dass es auch im Porphyrexin die dem Guanidinrest angehörige Imidogruppe ist, welche leicht daraus entfernt werden kann, so dass also im Verseifungsprodukte des Porphyrexins das Kohlenstoffatom 2 mit Sauerstoff belastet ist. Die Verseifung würde demnach in folgender Weise verlaufen:



Es wäre dann das Produkt der Verseifung zu bezeichnen als $N_1$-Oxy-4-imido-5 . 5-dimethylhydantoin. In Zukunft wird auch dieser Körper so bezeichnet werden.

Der aus dem Porphyrexin durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff entstehende und Ber. 34, 1877 [1901] beschriebene Schwefelkörper ist dann ebenfalls analog als ein cyclisches Derivat des Thioharnstoffes aufzufassen von der Form:



Die Leichtigkeit, mit der sich Thioharnstoffe bilden und die Schnelligkeit, mit der die Imidogruppe des Porphyrexins durch Schwefel ersetzt wird, sprechen gleichfalls dafür, dass das Kohlenstoffatom 2 bei diesen Reaktionen das tätige ist.

## Elektrolytische Reduktion des $N_1$-Oxy-4-imido-5 . 5-dimethylhydantoins.

Es erübrigt noch den experimentellen Beweis dafür zu liefern, dass im $N_1$-Oxy-4-imido- 5 . 5-dimethylhydantoin ein Sauerstoff an das $N_1$-Atom gebunden ist.

Vielfach wiederholte Reduktionsversuche schlugen beim Porphyrexin stets fehl, indem nascierender Wasserstoff, aus sauren Lösungsmitteln erzeugt, überhaupt nicht einwirkt, während der aus alkalischen Lösungsmitteln erzeugte zu nicht krystallisierenden Verbindungen führte. Nun wurde gefunden, dass nach dem Verfahren von J. Tafel[1]) elektrolytisch entwickelter Wasserstoff in schwefelsaurer Lösung reduzierend wirkt, und da längeres Verweilen von Porphyrexin in schwefelsaurer Lösung zu $N_1$-Oxy-4-imido-5 . 5-dimethylhydantoin führt, so wurde gleich diese Substanz der Reduktion unterworfen.

5 g des Hydantoins wurden in 60 ccm 20-prozentiger Schwefelsäure gelöst, die Lösung in eine Tonzelle gegeben und unter Anwendung von reinen Bleielektroden, welche in der von J. Tafel (l. c.) angegebenen Weise vorbereitet waren, und gleichzeitiger Kühlung mit Eis der Einwirkung des bei einer Stromdichte von 3 Ampère pro 1 qdm entwickelten Wasserstoffs so lange unterworfen, bis eine herausgenommene Probe mit Natronlauge und Ferricyankalium keine Rotfärbung mehr hervorrief. Die Schwefelsäure wurde mit Barythydrat entfernt und das klare farblose Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Es hinterblieb ein farbloser Syrup, wel-

1) Ber. 33, 2209 [1900].

cher nach kurzer Zeit vollständig krystallinisch erstarrte. Die Krystallmasse wurde in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, mit ungefähr der vierfachen Menge Äther versetzt und filtriert. Aus dem Filtrat krystallisiert nach nochmaligem Zusatz von etwa der gleichen Menge Äther das Reduktionsprrodukt in rhombischen Rauten, deren Auslöschungsschiefe in der Richtung der Diagonalen liegt. Die Substanz sintert zwischen 110° und 130° ziemlich stark unter Wasserverlust zusammen, schmilzt bei 230° unter lebhafter Zersetzung und krystallisiert mit einem Molekül Wasser. Bei 110° getrocknet, gaben:

0,2484 g Sbst.: 0,4294 g $CO_2$; 0,1689 g $H_2O$.

0,1366 g Sbst.: 40,8 ccm N (18°, 722 mm).

$C_5H_9N_3O$.

| | C | H | N |
|---|---|---|---|
| Ber. | 47,25 | 7,09 | 33,07 |
| Gef. | 47,15 | 7,38 | 32,73 |

0,0998 g Sbst. (lufttrocken): 0,0121 g $H_2O$ (bei 130°).

$C_5H_9N_3O + H_2O$:

Ber. $H_2O$: 12,41. Gef. 12,13.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Äther. Weder durch Chlor noch durch Ferricyankalium wird sie unter Farbenerscheinungen verändert.

Das ausgezeichnet ausgearbeitete Tafel'sche Verfahren der elektrolytischen Reduktion gestattet in bequemer Weise, die fixierten Mengen Wasserstoff quantitativ zu messen. Wir waren jedoch nicht im Besitze eines zu diesem Zwecke konstruierten Apparates. Indessen hatte Herr Graf B. Schwerin die Freundlichkeit, mit einem solchen, ihm in den Höchster Farbwerken zur Verfügung stehenden Apparat

die quantitativen Messungen auszuführen. Er teilt darüber Folgendes mit:

»Die Reduktionsversuche des Porphyrexins wurden genau den Angaben von J. Tafel (Ber. 33, 2209 [1900]) entsprechend ausgeführt. Der Verbrauch des Wasserstoffes wurde nach den Vorschriften von J. Tafel auf Millimeter-Papier graphisch aufgetragen und aus dem Inhalt der von der Kurve eingeschlossenen Fläche, welcher mittels Planimeter bestimmt wurde, der Verbrauch von Wasserstoff für 10 g Substanz berechnet. Zwei Versuche gaben in ihrem Verlauf gut übereinstimmende Kurven,

1) 1 g Substanz wurde in 25 ccm 10 prozentiger Schwefelsäure aufgelöst. Angewandt 1,5 Amp.-Stromdichte pro qcm 0,56 Amp. Temperatur 20—30°. Nach $2^1/_4$ Stunden war die Reduktion beendet.

Bei dem Verbrauch von 2 Atomen Wasserstoff berechnet sich das Gewicht des für 10 g Substanz erforderlichen Wasserstoffes zu 0,1398 g d. i. 1560 ccm Wasserstoff bei 24°, 760 mm. Aus der der Beobachtung entsprechenden Kurve berechneten sich 1450 ccm Wasserstoff (24°, 760 mm).

2) 2 g Substanz in 25 ccm 10 prozentiger Schwefelsäure gelöst. Angewandt 1,5 Amp.-Stromdichte pro qcm 0,56 Amp. Temperatur 20—30°. Dauer des Versuches $2^3/_4$ Stunden.

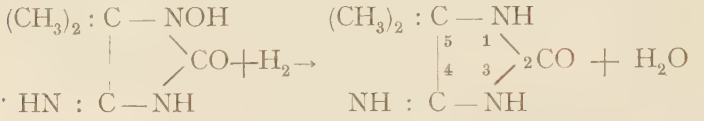
Gefunden 1656 ccm Wasserstoff.

Berechnet 1500 ccm Wasserstoff für die Absorption zweier Atome.«

Da der Sauerstoff in dem der Reduktion unterworfenen Hydantoin und im Prophyrexin nur als Karbonylgruppe vorhanden sein könnte, falls er nicht am Stickstoff befestigt wäre, und eine Karbonylgruppe

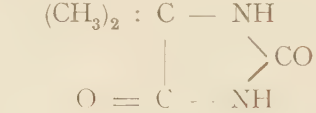
zur Reduktion unter Sauerstoffverlust vier Wasserstoffatome braucht, so beweisen die analytischen Resultate, dass der bei der Reduktion des Hydantoins eliminierte Sauerstoff in Form eines Hydroxyls am Stickstoff sitzt, und dass dies auch beim Porphyrexin der Fall sein muss.

Das Reduktionsprodukt bildet sich demnach folgendermassen:



und es ist dasselbe ein 4-Imido-5 . 5-Dimethylhydantoin.

Die dieser Substanz zu Grunde liegende Verbindung, das Dimethylhydantoin:



ist zuerst von Urech[1]) synthetisch dargestellt worden, indem er zu einem Gemisch von Cyankalium, cyansaurem Kali und Aceton die berechnete Menge Salzsäure gab.

Durch kochende Alkalien wurde eine Aufspaltung des Imidodimethylhydantoins zur entsprechenden Hydantoinsäure zu bewirken versucht; indessen findet eine solche Aufspaltung des Ringes nicht statt.

Urech hat aus dem Dimethylhydantoin durch Erhitzen desselben mit rauchender Salzsäure auf höhere Temperatur $\alpha$-Amidoisobuttersäure abgespalten. Das imidierte Derivat zeigte sich auch gegen diesen Eingriff widerstandsfähig. Es wurde Imidodimethylhydan-

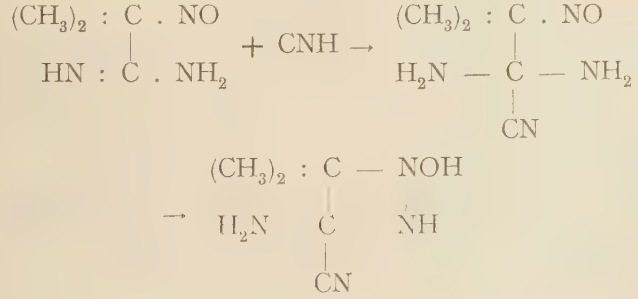
1) Annal. d. Chem. 164, 255.

toin mit rauchender Salzsäure mehrere Stunden auf 150° erhitzt; das hinterbleibende Produkt erwies sich aber als das durch etwas Chlorammonium verunreinigte salzsaure Salz des Ausgangsmateriales vom Schmelzpunkt unscharf ca. 60°. Materialmangel hinderte vorläufig den Versuch bei höherer Temperatur zu wiederholen.

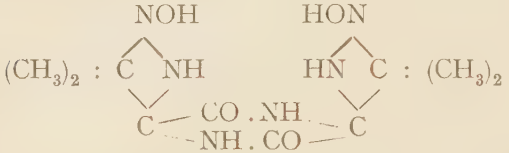
Dieses negative Ergebnis ist nicht verwunderlich; denn während Hydantoinsäure im freien Zustande beständig ist, bewirkt der Eintritt von zwei Methylgruppen, dass die aus dem Bariumsalz in Freiheit gesetzte Dimethylhydantoinsäure sofort wieder Dimethylhydantoin regeneriert, und offenbar verhindert die Imidogruppe die Aufspaltung überhaupt.

### Andere Möglichkeiten der Addition von Blausäure an Nitrosoisobutyranidin.

Ausser der im Vorhergehenden als allein richtig angenommenen Weise wäre die Addition von Blausäure an das Nitrosoisobutyramidin auch in der Art denkbar, dass die Blausäure sich an die Imidogruppe des Nitrosoamidins anlagert, und eine der beiden entstandenen Amidogruppen mit der benachbarten Nitrosogruppe unter aldolartiger Kondensation reagierte in folgendem Sinne:



Demnach wäre das Porphyrexin als das Nitril einer cyclischen $\alpha$-Amidosäure zu betrachten. Eine experimentelle Bestätigung für diese Auffassung glaubte man darin zu finden, dass bei der Verseifung des Porphyrexins mit Salzsäure ein Körper entsteht, den man auf Grund seiner Analyse und einer allerdings nicht ganz normal verlaufenen Molekulargewichtsbestimmung für das Dichlorhydrat des Anhydrids zwischen zwei Molekülen $\alpha$-Amidosäure hielt, also das Dichlorhydrat folgender Verbindung:



Nachdem nun die monomolekulare Natur [1]) der dieser Verbindung zu grunde liegenden Base festgestellt ist, fällt die einzige experimentelle Stütze für die Nitrilformel des Porphyrexins dahin, und es ist der seinerzeit um das doppelte zu gross gefundene Molekularwert des salzsauren Salzes wahrscheinlich durch die Einwirkung des Lösungsmittels auf das Chlorhydrat zu stande gekommen.

Da also das Anhydrid einer $\alpha$-Amidosäure bei der Verseifung des Porphyrexins nicht entsteht, so wäre das Naheliegendste, dass die freie $\alpha$-Amidosäure gebildet wird. Allein die Verseifung verläuft nicht in diesem Sinne; denn das Verseifungsprodukt kann keine $\alpha$-Amidosäure sein, da es keine Karboxylgruppe enthält. Dies geht aus dem Ergebnis der Analyse hervor, welche nur zwei Sauerstoffatome im Molekül anzeigt, von denen aber wie die elektrolytische Re-

1) Vgl. S. 30.

duktion beweist, das eine an einem Stickstoffatom befestigt ist.

Man könnte nun an der Nitrilformel doch festhalten unter der Annahme, dass bei der Einwirkung von Säuren oder Alkalien auf das Porphyrexin der Stickstoff nicht durch Verseifung abgespalten wird, sondern durch Austausch einer Amidogruppe gegen Hydroxyl derart, dass der Komplex $H_2N - \overset{|}{C} - CN$ in die Gruppe $HO - \overset{|}{C} - CN$ verwandelt würde, so dass das Nitril einer $\alpha$-Oxysäure entstehen müsste. Ein solches Nitril müsste durch Alkalien zweifellos mit Leichtigkeit zur entsprechenden $\alpha$-Oxysäure verseift, oder es müsste Blausäure abgespalten werden, was beides nicht der Fall ist.

Auch die bereits beschriebene Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Porphyrexin lässt sich nicht in Einklang bringen mit der Nitrilformel.

Der Gedankengang, welcher zur Nitrilformel führt, fusst auf der Annahme, dass die nascierende Blausäure sich an die Imidogruppe des Amidinkomplexes des Nitrosoisobutyramidins anlagert. Um diese Annahme auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde experimentell untersucht, ob Amidine überhaupt geneigt sind, Blausäure an die Imidogruppe zu addieren. Als Untersuchungsobjekte wurden aus der aliphatischen Reihe des Acetamidin, aus der aromatischen Reihe das Benzamidin gewählt. Die durchweg negativen Ergebnisse dieser Versuche machen es in hohem Grade unwahrscheinlich, dass bei der Bildung von Porphy-

rexin die Anlagerung der Blausäure an die Imidogruppe des Isobutyramidins erfolgt.

### Acetamidin und Blausäure.

5 g Acetamidinchlorhydrat und 4 g Cyankali werden in wässriger Lösung kurze Zeit erwärmt und dann stehen lassen. Die anfangs klare Flüssigkeit färbt sich allmählich zuerst gelb, dann braun. Die dunkelbraune Flüssigkeit wird nach dem Neutralisieren mit Salzsäure im Vakuum eingedampft, der hiebei bleibende Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen, vom ungelösten Salmiak filtriert, im Vakuum zur Trockene verdampft und wiederum mit absolutem Alkohol behandelt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens wird fast alles Acetamidinchlorhydrat unverändert wieder erhalten.

Acetamidinchlorhydrat und Cyankali in denselben Mengen wie oben angegeben, aber in der Kälte zusammengebracht und einige Tage stehen lassen, ergibt bei gleicher Behandlung das nämliche Resultat.

Acetamidinchlorhydrat und Cyankali in konzentriert wässriger Lösung im Einschmelzrohr drei Stunden auf 100° erhitzt, geben einen Kohle enthaltenden Rückstand, dem durch absoluten Alkohol unverändertes Ausgangsmaterial entzogen werden kann.

Werden molekulare Mengen von Acetamidinchlorhydrat und fein gepulvertes Cyankalium zusammengerieben und sehr langsam die berechnete Menge konzentrierter Salzsäure zugetropft, so hinterbleibt beim Eindampfen der alkoholischen Lösung unverändertes Amidinchlorhydrat.

In die Lösung von 10 g Acetamidinchlorhydrat in 150 g Eisessig werden unter lebhaftem Schütteln

bei gewöhnlicher Temperatur 7,5 g Cyankalium eingetragen. Von dem hiebei abgeschiedenen Chlorkalium wird filtriert; aus dem Filtrat wird durch Zusatz von Äther weiteres Chlorkalium gefällt. Es gelingt auf diese Weise fast quantitativ, das Kalium als Chlorkalium wieder zu gewinnen. Die Filtrate werden im Vakuum eingeengt; hiebei destilliert reiner Eisessig über, während aus der zurückbleibenden Flüssigkeit Ammoniumacetat in grossen Säulen auskrystallisiert. Wird das Filtrat hievon im Vakuum vollständig eingedampft und der Rückstand mit absolutem Äther versetzt, so fällt Amidinacetat aus, welches durch Lösen in absolutem Alkohol und Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Lösung wieder in Acetamidinchlorhydrat übergeführt wird. Es wurden so 6,5 g des Chlorhydrates wiedergewonnen, während der Rest sich in Ammoniumacetat verwandelt hat.

Werden 2 g Amidinchlorhydrat in wasserfreier Blausäure gelöst und drei Monate stehen lassen, so hinterbleibt nach dem Verdampfen der Blausäure das unveränderte Amidin quantitativ.

2 g Acetamidinchlorhydrat mit wasserfreier Blausäure im Einschmelzrohr 6 Stunden auf 100° erhitzt, führt zu vollständiger Verkohlung.

Die Lösung von 1 g Acetamidinchlorhydrat in wasserfreier Blausäure im Einschmelzrohr drei Stunden auf 70° erwärmt, bleibt vollständig klar und hinterlässt unverändertes Amidinchlorhydrat in quantitativer Ausbeute.

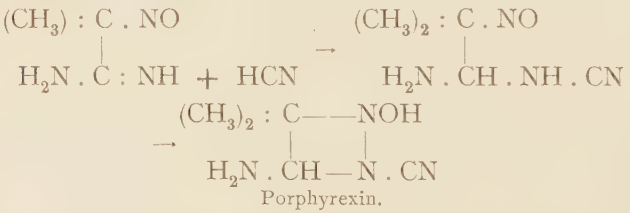
### Benzamidin und Blausäure.

5 g salzsaures Benzamidin werden mit 2,4 g Cyankalium und 25 ccm Wasser in der Kälte zusammengegeben und 5 Tage stehen lassen. Die dunkelbraune mit Salzsäure neutralisierte Flüssigkeit wird im Vakuum zur Trockene verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen und filtriert. Wird das Filtrat noch zweimal der nämlichen Behandlung unterworfen, so wird schliesslich reines unverändertes Benzamidinchlorhydrat erhalten.

Freies Benzamidin und wasserfreie Blausäure reagieren miteinander momentan unter Verharzung und Verschmierung.

---

Endlich ist noch zu erwähnen, dass die Blausäureanlagerung auch im Sinne folgenden Schemas denkbar wäre:

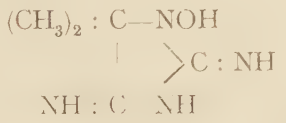


Porphyrexin.

Der so entstehende Körper enthält gleichfalls eine Nitrilgruppe, welche bei der Verseifung in die Karboxylgruppe übergehen müsste. Dies ist jedoch, wie bereits an früherer Stelle erörtert[1]), nicht der Fall. Ausserdem ist bei einer Verbindung von vorstehender Konfiguration die Existenz zweier isomerer

1) Vgl. S. 38.

Monochlorporphyrexide, welche, wie experimentell bewiesen, das Halogen an Stickstoff gebunden enthalten, nicht denkbar. Mithin kommen die beiden Nitrilformeln für das Porphyrexin nicht in Betracht, dagegen muss die Formel:



als die allen Tatsachen Rechnung tragende, allein richtige bezeichnet werden.

# Anhang.

## Über die Darstellung des Ausgangsmateriales.

Die Darstellung von Hydroxylaminoisobuttersäure-äthylimidoätherdichlorhydrat sowie von Hydroxylaminoisobutyramidinchlorhydrat wird Ber. 34, 1867 und 1868 [1901] folgendermassen beschrieben:

1) Hydroxylamino-isobuttersäure-äthylimidoätherdichlorhydrat, $(CH_3)_2C(NH.OH).C(:NH)OC_2H_5$, $2HCl$.

»100 g Hydroxylaminoisobuttersäurenitril werden in 900 ccm absolutem Alkohol aufgelöst und die Lösung bei 0° mit durch Chlorcalcium sorgfältig getrockneter Salzsäure gesättigt.

Das Dichlorhydrat des Imidoäthers fällt dann in einer Ausbeute von ca. 95 % der Theorie aus und ist völlig rein, wenn man dasselbe auf Tontellern rasch trocknet.«

2) Hydroxylamino-isobutyramidin-Chlorhydrat, $(CH_3)_2 : C.(NH.OH).C(:NH).NH_2.HCl$.

»In die Suspension von 300 g Hydroxylaminoisobuttersäureimidoätherdichlorhydrat in 2 l absolutem Alkohol wird unter häufigem Schütteln ein langsamer

Strom von sorgfältig getrocknetem Ammoniakgas eingeleitet. Die Reaktion ist beendet, wenn die Flüssigkeit auch nach längerem Schütteln nach Ammoniak riecht.

Man lässt das Reaktionsgemisch noch einige Stunden stehen, am besten unter Rühren mit einer Turbine; die vom Salmiak durch Filtration befreite Flüssigkeit wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit wenig kaltem Alkohol digeriert und der Krystallbrei auf einer Nutsche filtriert.

Ausbeute ca. 50 % vom Ausgangsmaterial.«

Diese Methode hat jedoch aus unbekannten Gründen öfters versagt, indem an Stelle von Hydroxylaminoisobutyramidin ausschliesslich grün gefärbter Syrup entstand. Dieser Umstand gab Veranlassung, die Darstellungsmethode zu ändern. Bei der neuen Darstellungsart wird die Hälfte absoluter Alkohol gespart, und doch sind die Ausbeuten mindestens ebenso gut wie bei dem alten Verfahren. Ausserdem führt die neue Darstellungsart auch viel sicherer zum Ziel. Letztere gestaltet sich folgendermassen:

ad 1) 100 g Hydroxylaminoisobuttersäurenitril werden in 450 ccm absolutem Alkohol suspendiert und unter Eiskühlung trockene Salzsäure eingeleitet. Zunächst muss häufig und lebhaft umgeschüttelt werden, bis vollständige Lösung des Nitrils eingetreten ist. Ist die Lösung mit Salzsäure gesättigt, so lässt man noch einen Tag in Eis stehen, damit sämtlicher Imidoäther ausfällt. Ausbeute 95 % der Theorie. In Portionen zu arbeiten, die über 200 g Nitril enthalten, ist nicht empfehlenswert.

ad 2) Um den Imidoäther in das zugehörige Amidin überzuführen, werden in 500 ccm mit trockenen Ammoniak gesättigten absoluten Alkohol unter Schütteln 150 g Imidoäther ziemlich rasch eingetragen; dann lässt man, vor Feuchtigkeit geschützt, über Nacht stehen und filtriert schliesslich vom abgeschiedenen Salmiak. Beim Eindampfen des Filtrates im Vakuum hinterbleibt das Amidin in einer Ausbeute von 56 g d. i. 54 % der Theorie.

# Lebenslauf.

Ich, Georg Wilhelm Vogel, bin am 20. Dezember 1878 zu Ühlfeld in Bayern als Sohn des verstorbenen kgl. Posthalters und Postexpeditors Joh. Heinr. Vogel geboren, protestantischer Konfession, besuchte die Lateinschule zu Öttingen und das humanistische Gymnasium zu Nürnberg. Letzteres habe ich 1897 absolviert 1897/98 diente ich als Einjährig-Freiwilliger beim 3. Pionier-Bataillon in München. Seit Oktober 1898 widme ich mich an der Münchener Universität dem Studium der Chemie. S. S. 1899 erfolgte mein Eintritt in das unter der Leitung des Herrn Geheimrates Prof. Dr. v. Baeyer stehende Laboratorium. Im Oktober 1900 habe ich das Verbandsexamen bestanden. Seit Beginn des W. S. 1901/02 bin ich als Assistent an der anorganischen Abteilung genannten Laboratoriums tätig. Gleichzeitig habe ich unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. Piloty eine wissenschaftliche Arbeit ausgeführt, deren Ergebnisse in der vorliegenden Dissertation niedergelegt sind.